

不同丙酸/乙酸长期驯化的活性污泥对 EBPR 的影响

张超, 陈银广*, 刘燕

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 通过长期驯化的 SBR 增强生物除磷系统, 研究了不同丙酸/乙酸对磷和 PHA 转化的影响, 以及微生物代谢 PHA 及其组分的计量学。结果表明, 随着丙酸/乙酸的升高, 系统的除磷能力增强, 污水中合适的丙酸/乙酸 (C-mol 比) 为 2:1。计量学研究表明, 聚磷菌消耗 1 C-mol 乙酸生成 0.65 C-mol PHB 和 0.33 C-mol (PHV + PH2MV), 消耗 1 C-mol 丙酸生成极少量 PHB 和 1.21 C-mol (PHV + PH2MV)。磷去除率与 (PHV + PH2MV) 代谢有良好的相关性。

关键词 增强生物除磷; 乙酸; 丙酸; 聚羟基烷酸 (PHA); 聚羟基丁酸 (PHB); 聚羟基戊酸 (PHV); 聚二甲基三羟基戊酸 (PH2MV)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2548-05

Effect of Different Ratios of Propionic to Acetic Acids on Long-term Cultured Active Sludge for Enhanced Biological Phosphorus Removal

ZHANG Chao, CHEN Yin-guang, LIU Yan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract With the long-term cultured enhanced biological phosphorus removal systems in sequencing batch reactors, the effect of different ratios of propionic acid to acetic acid on the transformations of phosphorus and polyhydroxyalkanoates (PHA), and the metabolism stoichiometry of PHA by phosphorus accumulating organisms were studied in this paper. Results showed that the phosphorus removal efficiency improved with the increase of propionic acid to acetic acid ratio, and the suitable C-mol ratio of propionic acid to acetic acid was 2:1. Stoichiometry study indicated that 0.15 C-mol PHB and 0.33 C-mol (PHV + PH2MV) were synthesized per degraded C-mol acetic acid, and very few PHB and 1.21 C-mol (PHV + PH2MV) were synthesized per degraded C-mol propionic acid. It was also observed that the phosphorus removal efficiency exhibited a good linear relationship with (PHV + PH2MV).

Key words: enhanced biological phosphorus removal (EBPR); acetic acid; propionic acid; polyhydroxyalkanoates (PHA); poly-3-hydroxybutyrate (PHB); poly-3-hydroxyvalerate (PHV); poly-3-hydroxy-2-methylvalerate (PH2MV)

增强生物除磷 (enhanced biological phosphorus removal, EBPR) 工艺可以有效降低废水中的磷含量, 是防治水体富营养化的重要途径之一。在 EBPR 的厌氧阶段, 聚磷菌 (phosphorus accumulating organisms, PAO) 利用细胞内聚磷酸盐的分解产生的能量 (ATP) 和糖原分解提供的还原力, 吸收废水中有机物 (主要是短链脂肪酸 SCFA) 合成聚羟基烷酸 (polyhydroxyalkanoates, PHA) 贮存于体内, 并释放大量的磷。在好氧阶段, 聚磷菌氧化分解厌氧合成的 PHA 释放能量, 同时过量摄取废水中的磷合成聚磷酸盐贮存于细胞内。运行良好的 EBPR 系统, 聚磷菌在好氧环境下所摄取的磷比在厌氧环境下释放的磷多, 通过排泥可达到去除污水中磷的目的。

乙酸和丙酸是废水中最主要的 SCFA。Von Muench^[1]调查了加拿大和澳大利亚 4 个大型水厂, 结果表明乙酸、丙酸分别占进水总有机酸的 49% ~ 71% 和 24% ~ 33%。这些系统中丙酸和乙酸的 C-mol 比在 0.141 ~ 0.182 之间。Naik^[2]和 Shah^[3]对佛罗里达的 Bardenpho 水厂监测得出丙酸和乙酸的 C-mol

比为 0.28 ~ 0.75。

然而, 目前多数 EBPR 的机制都是以乙酸为基质进行研究。由于聚磷菌利用 SCFA 对其代谢有影响, 因此, 实际废水所含丙酸/乙酸应在 EBPR 机制研究和优化生物除磷效果中考虑。当乙酸作为单一碳源时, 生成的 PHA 主要是 poly-3-hydroxyvalerate (PHB)^[4]; 当丙酸为主要碳源时, 则主要生成 poly-3-hydroxyvalerate (PHV) 和 poly-3-hydroxy-2-methylvalerate (PH2MV)^[5,6]。在短期改变 EBPR 的碳源类型时, 乙酸有利于磷的去除, 而经过丙酸长期驯化的污泥却显著提高了磷去除率^[7,8]。

近年来, 研究人员陆续提出了 3 种聚磷菌厌氧代谢乙酸的模型, 即 Comeau/Wentzel 模型^[9,10]、Mino

收稿日期: 2007-09-10; 修订日期: 2007-11-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50408039); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-06-0373); 教育部博士点基金项目 (20060247006); 上海市曙光计划项目 (05SG26)

作者简介: 张超 (1981 ~) 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水生物处理与污泥资源化, E-mail: zhangchao_seu@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yinguangchen@yahoo.com

模型^[11]和修正的 Mino 模型^[12]. Comeau/Wentzel 模型推测吸收 1 C-mol 乙酸产生 0.89 C-mol PHB, Mino 模型和修正的 Mino 模型则认为吸收 1 C-mol 乙酸产生 1.33 C-mol PHB. Oehmen 等^[5]提出聚磷菌对丙酸的厌氧生化代谢模型,认为每消耗 1 C-mol 丙酸生成 1/18 C-mol PHB、5/12 C-mol PHV 和 3/4 C-mol PH2MV. 然而这些理论模型与实际测量所得的计量学参数有一定差别^[5,13,15].

以乙酸和丙酸为单一碳源,研究发现 EBPR 中磷的吸收/释放以及去除率与产生的 PHA 组分的类型和含量密切相关^[13]. 然而,以往的研究较少考虑丙酸和乙酸共存于废水中的比例,以及微生物驯化对 EBRP 的影响. 本试验通过不同比例丙酸/乙酸长期驯化的 SBR 增强生物除磷系统,研究了磷和 PHA 的转化及两者的关系,同时考察了混合酸条件下微生物代谢乙酸或丙酸代谢 PHA 及其组分的计量学.

1 材料与方法

1.1 EBPR 操作条件

接种污泥取自上海某污水处理厂回流污泥,该

污泥具有生物除磷脱氮功能. 在 5 个 SBR 反应器中运行,每个 SBR 有效容积为 3.5 L,进水体积为 2.75 L. 每昼夜运行 3 个周期,每个周期 8 h,其中厌氧阶段 2 h,好氧 3 h,沉淀 1 h,排水 10 min,闲置 110 min. 其它运行参数:污泥浓度维持在 3 000 mg·L⁻¹左右,泥龄控制在 10 d 左右,水力停留时间 10.2 h,好氧段溶解氧约 6.0 mg·L⁻¹. 控制厌氧起始 pH 6.4,反应过程不调节 pH,厌氧阶段,pH 从 6.4 增加到 7.1,好氧阶段,由于 CO₂ 溢出,好氧末 pH 升到 8.2. 5 个反应器 pH 变化幅度基本相同. 反应器放置在 (21±1)℃ 的恒温室中. 经 50 d 驯化,稳定运行约 3 个泥龄后,系统达到稳定状态. 当系统稳定后,在运行的一个周期内,从 5 个反应器取样分析丙酸、乙酸及溶解性正磷酸盐(SOP)随时间的变化规律.

合成废水组成见表 1. 以乙酸和丙酸混合酸为碳源,进水有机酸的 COD 为 200 mg·L⁻¹. 5 个 SBR 反应器进水丙酸和乙酸的 C-mol 比例分别为 0.1、0.5、1、2、10,进水 SOP 浓度控制在 20 mg·L⁻¹. 每周周期反应器进水 2.75 L,含表 1 的浓缩液和磷液各为 8.25 mL,微量元素液为 0.39 mL.

表 1 试验模拟废水组成/(mg·L⁻¹)
Table 1 Composition of simulation wastewater/(mg·L⁻¹)

浓缩液		微量元素液		磷液		碳源
种类	浓度	种类	浓度	种类	浓度	
NH ₄ Cl	21	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.5	KH ₂ PO ₄	55.32	乙酸
MgSO ₄ ·7H ₂ O	45	H ₃ BO ₃	0.15	K ₂ HPO ₄	41.49	丙酸
MgCl ₂ ·6H ₂ O	80	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03			
CaCl ₂ ·2H ₂ O	21	KI	1.18			
酵母浸膏	10	MnCl ₂	0.12			
蛋白胨	61	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06			
硝化抑制剂	0.25	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.12			
		CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.15			
		EDTA	10			

1.2 分析方法

PHA 及其组分分析采用气相色谱法^[13];乙酸和丙酸用气相色谱法测定^[8];溶解性正磷(SOP)采用钼锑抗分光光度法[以 P/VSS(mmol/g)计];COD 按重铬酸钾标准法检测^[14].

2 结果与讨论

2.1 丙酸/乙酸对 SOP 转化的影响

在不同丙酸/乙酸进水条件下,活性污泥经长期驯化,SOP 的释放和吸收情况如图 1 所示. 随着丙酸/乙酸增加,厌氧释磷和好氧吸磷都逐渐减少,但是 SOP 的净去除量增加,SOP 好氧末浓度降低,污泥除

磷效果增强. 从 SOP 好氧末磷浓度和去除率随丙酸/乙酸的变化程度看,当丙酸/乙酸(C-mol 比)在 0.1~2 之间时,SOP 好氧末浓度和去除率随丙酸/乙酸的增加表现为线性关系,SOP 好氧末浓度降低 7.57 mg/L,SOP 去除率由 51.41% 增加到 85.53%. 当丙酸/乙酸(C-mol 比)从 2 增加到 10 时,SOP 好氧末浓度仅减小 1.9 mg/L,SOP 去除率仅增加了 8.46%.

2.2 丙酸/乙酸对 PHA 转化的影响

在不同丙酸/乙酸废水长期驯化活性污泥条件下,PHB、PHV、PH2MV 及 PHA 的厌氧代谢情况如图 2 所示(PHA 及其组分的好氧代谢与厌氧代谢十分相似). 当丙酸/乙酸(C-mol 比)在 0.1~2 之间时,

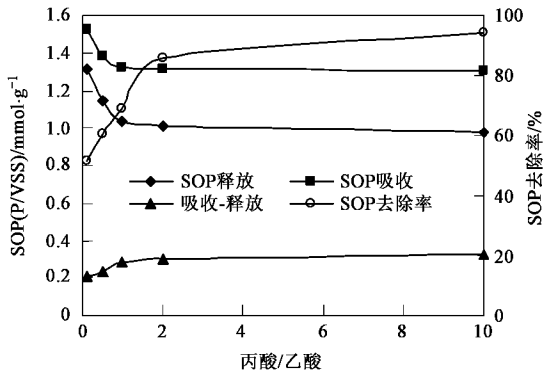


图 1 丙酸/乙酸对磷释放、吸收及去除率的影响

Fig.2 Effect of propionic to acetic acid ratio on SOP release , uptake and SOP removal efficiency

PHV、PH2MV、(PHV + PH2MV)代谢增加较快 ,PHB 和 PHA 代谢减少较快 ,当丙酸/乙酸(C-mol 比)继续增加时 ,聚羟基烷酸的代谢变化不明显 ,这与 SOP 去除率变化规律一致 .

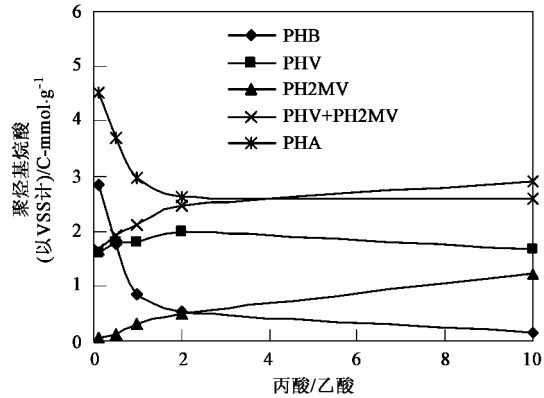


图 2 丙酸/乙酸对 PHA 及其组分厌氧合成影响

Fig.2 Effect of propionic to acetic acid ratio on the anaerobic synthesized PHA and its compositions

当乙酸为独立碳源时 ,PHB 为 PHA 的主要组份 ;当丙酸为独立碳源时 ,PHV 和 PH2MV 为 PHA 的主要组份 .将丙酸/乙酸和(PHV + PH2MV)/PHB 线性拟合 ,两者之间存在较好的线性关系(图 3) .根据此关系 ,分析生物利用单位 C-mol 丙酸或单位 C-mol 乙酸转化 PHB 和(PHV + PH2MV)的量[式 (1)]:

1 C-mol 丙酸 $\rightarrow$ a C-mol PHB + b C-mol(PHV + PH2MV)

1 C-mol 乙酸 $\rightarrow$ c C-mol PHB + d C-mol(PHV + PH2MV)

丙酸/乙酸(C-mol 比)在 0.1 ~ 10 之间 ,任意选择 4 个丙酸/乙酸代入(PHV + PH2MV)/PHB 随丙酸/

乙酸变化的线性关系 : $y = 1.8579x + 0.5038$,可得方程组 (2):

$$\begin{cases} \frac{b + 10d}{a + 10c} = 1.8579 \times \frac{1}{10} + 0.5038 & (\text{丙酸 : 乙酸} = 1 : 10) \\ \frac{b + d}{a + c} = 1.8579 \times \frac{1}{1} + 0.5038 & (\text{丙酸 : 乙酸} = 1 : 1) \\ \frac{2b + d}{2a + c} = 1.8579 \times \frac{2}{1} + 0.5038 & (\text{丙酸 : 乙酸} = 2 : 1) \\ \frac{10b + d}{10a + c} = 1.8579 \times \frac{10}{1} + 0.5038 & (\text{丙酸 : 乙酸} = 10 : 1) \end{cases}$$

解得 $a : b : c : d = 0 : 1.86 : 1 : 0.50$.再根据图 2 中任意一个乙酸/丙酸下 PHA 各组分的厌氧转化量 ,可以求得转移 1 C-mol 乙酸生成 0.65 C-mol PHB 和 0.33 C-mol(PHV + PH2MV) ;转移 1 C-mol 丙酸生成极少量 PHB(忽略不计) 和 1.21 C-mol(PHV + PH2MV) .同理 ,根据图 2 和图 3 并列出方程组可以求得 ,转移 1 C-mol 乙酸生成的(PHV + PH2MV)中 ,PHV 占 94% ,PH2MV 占 6% ;转移 1 C-mol 丙酸生成的(PHV + PH2MV)中 ,PHV 占 10% ,PH2MV 占 90% .

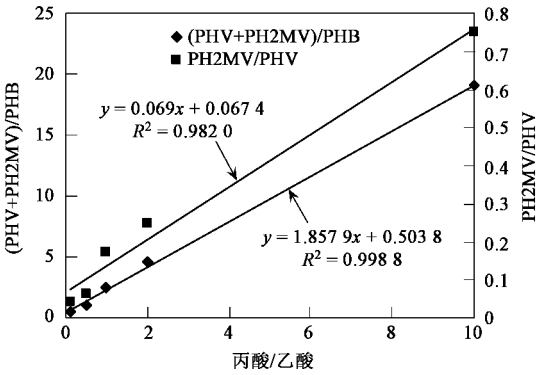


图 3 丙酸/乙酸比例对厌氧条件下(PHV + PH2MV)/PHB 和 PH2MV/PHV 的影响

Fig.3 Effect of propionic to acetic acid ratio on anaerobic (PHV + PH2MV)/PHB and PH2MV/PHV

本实验以丙酸和乙酸混合酸为碳源 ,测得由乙酸或丙酸转化的 PHB、PHV 及 PH2MV 的量 .而过去的研究都是以乙酸或丙酸为独立碳源 ,观察聚羟基烷酸的代谢 ,但本实验测定结果与文献报道^[5 ,13 ,15]接近 .乙酸降解形成乙酰辅酶 A ,丙酸降解形成丙酰辅酶 A ,糖原酵解提供 SCFA 转化为 PHA 所需的还原力 .在 EMP 途径中 ,糖原通过琥珀酸-丙酸酵解途径产生丙酮酸 ,丙酮酸进一步活化去碳酸基形成乙酰

辅酶 A 和丙酰辅酶 A 及还原力 ,进而由乙酰辅酶 A 和丙酰辅酶 A 分别生成 PHB、PHV 和 PH2MV。Filipe 等^[16]认为形成的乙酰辅酶 A 和丙酰辅酶 A 随机碰撞并且聚集在 PHA 中。Liu 等^[15]以乙酸为独立碳源通过批式实验观察到 ,厌氧合成的 PHA 中 PHB 为 66.7% , (PHV + PH2MB) 为 30.9% , PH2MV 为 2.4% ,他们假设糖原通过 EMP 途径酵解 ,从理论上得出 PHB 为 67.5% ,PHV 为 29.3% ,PH2MV 为 3.19%。Randall 等^[13]同样以乙酸为碳源得出 PHB 为 64% 和 PHV 为 36% ,这与 Liu 等^[5]的结果接近。Oehmen 等^[5]以丙酸为独立碳源 ,假设糖原通过 ED 途径代谢 ,由代谢途径速率方程式理论求得降解 1 C-mol 丙酸生成 1/18 C-mol PHB、5/12 C-mol PHV、3/4 C-mol PH2MV。Pijuan 等^[4]以丙酸为碳源通过实验得出 ,PHA 中 PHV 占 90% ,PHB 只占 10%。

2.3 SOP去除率与 PHA 代谢的关系

由图 1 和图 2 可以看出 ,随着丙酸/乙酸的增加 ,SOP 去除率与 PHA 和 (PHV + PH2MV) 有着相同的变化趋势。以 SOP 去除率为因变量 ,以 PHB 和 (PHV + PH2MV) 为自变量进行线性拟合。在拟合结果中 ,PHB 不是显著影响因子 ,而 (PHV + PH2MV) 的 $p > 0.05$,为显著性影响因子。因此 ,将 SOP 去除率和 (PHV + PH2MV) 直接拟合 ,从图 4 可以看出 ,两者有很好的相关性 ,并且厌氧和好氧的相关系数接近。结果表明 ,在不同丙酸/乙酸废水长期驯化污泥条件下 ,除磷效果与 PHA 的类型有关 ,SOP 去除率随着 PHA 中 (PHV + PH2MV) 的含量升高而线性增加。

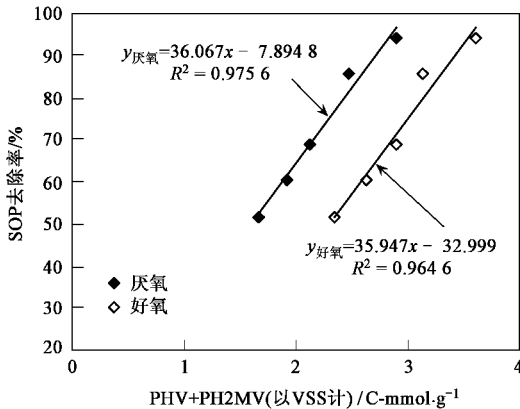


图 4 SOP 去除率与 PHV + PH2MV 的关系

Fig.4 Relationship between SOP removal efficiency and PHV + PH2MV

不同丙酸/乙酸废水长期驯化污泥 ,由于生物利用丙酸或乙酸转化到 PHB、PHV 及 PH2MV 的量不同 ,从而导致丙酸/乙酸对聚羟基烷酸的代谢有影

响 ,而聚羟基烷酸中 (PHV + PH2MV) 的含量与 SOP 去除率有关。因此 ,丙酸/乙酸是导致不同除磷效果的外因 ,聚羟基烷酸的转化是导致系统除磷效果差异的内因。

3 结论

(1)不同丙酸/乙酸废水长期驯化污泥 ,在丙酸/乙酸 C-mol 比 0.1 ~ 2 之间 ,SOP 去除率增加 34% ,但继续增加丙酸含量 ,除磷效果影响不明显。综合考虑增加丙酸浓度的费用和除磷效果 ,丙酸/乙酸 (C-mol) 比可控制为 2 : 1。

(2)不同丙酸/乙酸影响除磷系统中 PHA 组成的类型和含量。聚磷菌消耗 1 C-mol 乙酸生成 0.65 C-mol PHB 和 0.33 C-mol (PHV + PH2MV) ;生成的 (PHV + PH2MV) 中 ,PHV 占 94% ,PH2MV 占 6%。消耗 1 C-mol 丙酸生成极少量 PHB (忽略不计) 和 1.21 C-mol (PHV + PH2MV) ,生成的 (PHV + PH2MV) 中 ,PHV 占 10% ,PH2MV 占 90%。

(3)SOP 去除率与 (PHV + PH2MV) 代谢具有良好的线性关系 ,SOP 去除率随着 (PHV + PH2MV) 代谢量的增加而增加。(PHV + PH2MV) 的代谢量是影响生物除磷系统的关键因素。

参考文献 :

[1] Von Muench. E1 DSP prefeementer technology book [M]. Australia , Bresbane Old : Science Traveller International CRC WMPC Ltd , 1998.

[2] Naik R V. Enhancement of denitrification using prefermenters in biological nutrient removal systems [D]. Orlando , FL : University of Central Florida , 1999.

[3] Shah R R. Study of the performance of biological nutrient removal systems with and without prefermenters [D]. Orlando , FL : University of Central Florida , 2001.

[4] Pijuan M , Saunders A M , Guisasaola A , et al . Enhanced biological phosphorus using propionate as the sole carbon source [J]. Biotech Bioeng , 2004 , **85** (1) : 56-67.

[5] Oehmen A , Zeng R J , Yuan Z , et al . Anaerobic metabolism of propionate by polyphosphate-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems [J]. Biotech Bioeng , 2005 , **91** (1) : 43-53.

[6] Lu H , Oehmen A , Virdis B , et al . Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter* phosphates through alternating carbon sources [J]. Water Res , 2006 , **40** (20) : 3838-3848.

[7] Hood C R , Randall A A . A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates [J]. Water Res , 2001 , **35** (11) : 2758-2766.

[8] Chen Y , Chen Y S , Xu Q , et al . Comparison between acclimated and unacclimated biomass affecting anaerobic-aerobic transformations

in the biological removal of phosphorus [J]. Process Biochemistry , 2005 , **40** (2) : 723-732 .

[9] Comeau Y , Hall K J , Hancock R E W , *et al* . Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal [J]. Water Res , 1986 , **20** (12) : 1511-1521 .

[10] Wentzel M C , Lötter L H , Loewenthal R E , *et al* . Metabolic behavior of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal-A biochemical model [J]. Water SA , 1986 , **12** (4) : 209-223 .

[11] Mino T , Van L , Heijnen J J . Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. Water Res , 1998 , **32** (11) : 3193-3207 .

[12] Wentzel M C , Lotter L H , Ekama G A , *et al* . Evaluation of biochemical models for biological excess phosphorus removal [J]. Water Sci Technol , 1991 , **23** (4-6) : 567-576 .

[13] Randall A A , Liu Y . Polyhydroxyalkanoates form potentially a key aspect of aerobic phosphorus uptake in enhanced biological phosphorus removal [J]. Water Res , 2002 , **36** (14) : 3474-3478 .

[14] 国家环保局 . 水和废水监测分析方法 [M]. 北京 : 中国环境科学出版社 , 2002 .

[15] Liu W T , Mino T , Nakamura K , *et al* . Role of glycogen in acetate uptake and polyhydroxyalkanoate synthesis in anaerobic-aerobic activated sludge with a minimized polyphosphate content [J]. Ferment Bioeng , 1994 , **77** (5) : 535-540 .

[16] Filipe C D M , Meinhold J , Jorgensen S B , *et al* . Evaluation of the potential effects of equalization on the performance of biological phosphorus removal systems [J]. Water Environ Res , 2001 , **73** (3) : 276-285 .